

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



10/632:764

12.11.03

**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C08F 4/00, 293/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/35962</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 22. Juni 2000 (22.06.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/09933  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 14. Dezember 1999 (14.12.99)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 58 098.3      16. Dezember 1998 (16.12.98)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> YANG, Yuliang [CN/CN]; (CN). HE, Junpo [CN/CN]; (CN). CAO, Jizhuang [CN/CN]; (CN). CHEN, Jingming [CN/CN]; (CN). LI, Chengming [CN/CN]; 220 Handan Road, Shanghai 200433 (CN).  <b>(74) Anwalt:</b> ISENBRUCK, Günter; Bardehle Pagenberg Dost Altenburg Geissler Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title: METHOD FOR LIVING FREE-RADICAL POLYMERIZATION</b>  <b>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR LEBENDEN FREIEN RADIKALISCHEN POLYMERISATION</b>  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a method for the living free-radical polymerization of one or more ethylenically unsaturated monomers by means of at least one free-radical polymerization initiator and in the presence of one or more stable N-oxyl radicals, at least one of which has polymerizable double bonds. The invention also relates to polymers which are obtained according to this method and have a polydispersity index (PDI) of between 1.0 and 1.8, and to the use of stable N-oxyl radicals with polymerizable double bonds in the living free-radical polymerization of one or more different ethylenically unsaturated monomers.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur lebenden freien radikalischen Polymerisation eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere unter Verwendung mindestens eines radikalischen Polymerisationsinitiators und in Gegenwart eines oder mehrerer stabiler N-Oxyl-Radikale, worin mindestens ein stabiles N-Oxyl-Radikal polymerisierbare Doppelbindungen aufweist. Des weiteren betrifft die Erfindung nach diesem Verfahren erhältliche Polymerisate mit einem Polydispersitätsindex PDI von 1,0 bis 1,8 sowie die Verwendung von stabilen N-Oxyl-Radikalen mit polymerisierbaren Doppelbindungen in der lebenden freien radikalischen Polymerisation eines oder mehrerer verschiedener ethylenisch ungesättigter Monomere.		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire			PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

---

## Verfahren zur lebenden freien radikalischen Polymerisation

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur lebenden freien radikalischen Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines stabilen  
10 N-Oxyl-Radikals.

Radikalisch initiierte Polymerisationen von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomeren weisen den Nachteil auf, daß das Molekulargewicht der Polymerketten mit dem Polymerisationsumsatz normalerweise nicht zu-  
15 nimmt und daß die Polymerketten des resultierenden Polymerisats in der Regel kein einheitliches Molekulargewicht aufweisen. Das heißt, das erhältliche Polymerisat ist bezüglich der Eigenschaft Molekulargewicht in der Regel nicht monodispers, sondern weist üblicherweise einen diesbezüglichen Polydispersitätsindex PDI von  $\geq 2$  auf ( $PDI = \overline{M}_w / \overline{M}_n$ , mit  $\overline{M}_w$  = gewichtsmittleres Molekulargewicht und  $\overline{M}_n$  =  
20 zahlenmittleres Molekulargewicht). Dies ist vermutlich insbesondere auf Abbruchreaktionen infolge irreversibler Kombination wachsender freier radikalischer Polymerisationskettenenden sowie auch auf Kettenübertragungsreaktionen, Disproportionierung und Eliminierung zurückzuführen.

25 Ein weiterer Nachteil der klassischen radikalisch initiierten Polymerisation besteht darin, daß ein während der Polymerisation durchgeführter Wechsel der zu polymerisierenden Monomeren in der Regel nicht zu segmentierten Copolymerisaten (Blockpolymerisaten) führt. Beispielsweise führt ein Wechsel der Monomeren bei der Emulsionspolymerisation zu Kern/Schale-Polymereteilchen, deren Kern aus der einen  
30 und deren Schale aus der anderen Monomerensorte aufgebaut ist, wobei Kern und

Schale im wesentlichen nicht chemisch, sondern lediglich physikalisch aneinander gebunden sind. Die Phasenanbindung der Schale an den Kern ist demnach bei der klassischen radikalischen Polymerisation in manchen Fällen unzureichend.

- 5 Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß die Durchführung von radikalisch initiierten Polymerisationen bei oberhalb 100°C liegenden Temperaturen in Anwesenheit eines stabilen (im wesentlichen nicht initiiierend wirkenden) N-Oxyl-Radikals eine Kontrolle der radikalisch initiierten Polymerisation ermöglicht. Beispielsweise sind in der prioritätsälteren Anmeldung DE-A-19 803 098 radikalisch initiierte, wäßrige  
10 Emulsionspolymerisationen unter Verwendung von stabilen N-Oxyl-Radikalen offenbart.

- Der zugrunde liegende Wirkmechanismus liegt vermutlich darin begründet, daß die stabilen N-Oxyl-Radikale reaktive radikalische Enden einer wachsenden Polymerisat-  
15 satkette bei erhöhten Temperaturen nicht irreversibel terminieren, sondern lediglich vorübergehend blockieren. Daraus resultiert eine Verringerung der stationären Konzentration wachsender freier radikalischer Polymerisatkettenenden, was die Möglichkeit für einen irreversiblen Abbruch des Kettenwachstums durch Kombination zweier wachsender Polymerisatkettenenden verringert. Dies führt im Mittel zu mit  
20 dem Polymerisationsumsatz (im Idealfall linear) wachsenden Polymerisatketten. Letzteres bedingt ein mit dem Polymerisationsumsatz (im Idealfall linear) wachsendes mittleres Molekulargewicht des gebildeten Polymerisats mit einem idealerweise bei 1 liegenden Polydispersitätsindex PDI. Gleichzeitig resultiert jedoch aus der Verringerung der stationären Konzentration wachsender freier radikalischer Polymerisationskettenenden eine sehr geringe Polymerisationsgeschwindigkeit.  
25

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, in einer derartigen Polymerisation die Polymerisationsgeschwindigkeit zu erhöhen, vorzugsweise ohne die Polydispersität des entstehenden Polymerisats wesentlich zu erhöhen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur lebenden freien radikalischen Polymerisation eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere unter Verwendung mindestens eines radikalischen Polymerisationsinitiators und in Gegenwart eines oder mehrerer stabiler N-Oxyl-Radikale gelöst. Das erfindungsgemäße Verfahren ist  
5 dann dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein stabiles N-Oxyl-Radikal polymerisierbare Doppelbindungen aufweist.

Die Verfügbarkeit einer in einfacher Weise durchzuführenden schnellen, kontrollierten radikalisch initiierten Polymerisation zur Herstellung von Polymerisaten wäre  
10 insofern von Vorteil, als sie eine kontrollierte Einstellung des Molekulargewichts des Polymerisats in angemessenen Reaktionszeiten ermöglichen würde. Des weiteren eröffnet sie den unmittelbaren Zugang zu Blockcopolymerisaten, da die freien radikalischen Polymerisatkettenenden nicht durch Kombination zerstört, sondern lediglich reversibel blockiert werden. Das heißt, nach Verbrauch einer ersten Monomere  
15 nsorte kann die Polymerisation bei Zusatz weiterer Monomerensorten fortgesetzt werden.

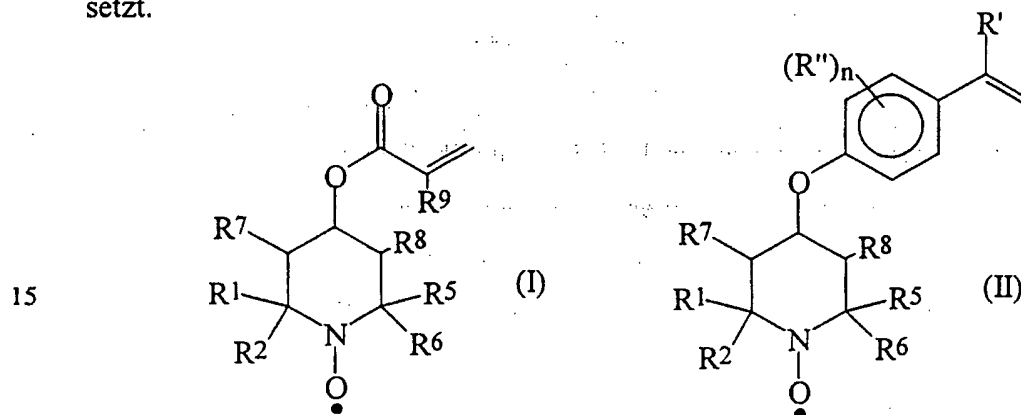
Weiterhin werden durch eine Erhöhung der Polymersationsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Ausnutzung der Vorteile stabiler N-Oxyl-Radikale die langen Polymerisationszeiten reduziert. Es wird somit ein in der Praxis anwendbares, wirtschaftliches Verfahren bereitgestellt.  
20

Erfindungsgemäß wird in der Polymerisation mindestens ein stabiles N-Oxyl-Radikal eingesetzt, das polymerisierbare Doppelbindungen aufweist.  
25

Der vermutliche Mechanismus geht davon aus, daß aufgrund der polymerisierbaren Doppelbindungen das stabile N-Oxyl-Radikal zusammen mit den ethylenisch ungesättigten Monomeren an der Polymerisation teilnehmen kann. Gleichzeitig kann das stabile N-Oxyl-Radikal reaktive radikalische Enden einer wachsenden Polymerisat  
30 kette vorübergehend blockieren und so zu einer Verringerung der stationären Kon-

zentration wachsender freier radikalischer Polymerisatkettenden führen und so die Möglichkeit für einen irreversiblen Abbruch des Kettenwachstums durch Kombination zweier wachsender Polymerisatkettenden verringern. Durch die Polymerisation der stabilen N-Oxyl-Radikale wird die Konzentration an freien stabilen N-Oxyl-Radikalen im Verlauf der Polymerisation geringer und weniger Polymerisatkettenden werden reversibel blockiert. Das hat eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge.

Als stabiles N-Oxyl-Radikal mit polymerisierbaren Doppelbindungen wird bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel I oder II oder eine Mischung davon eingesetzt.

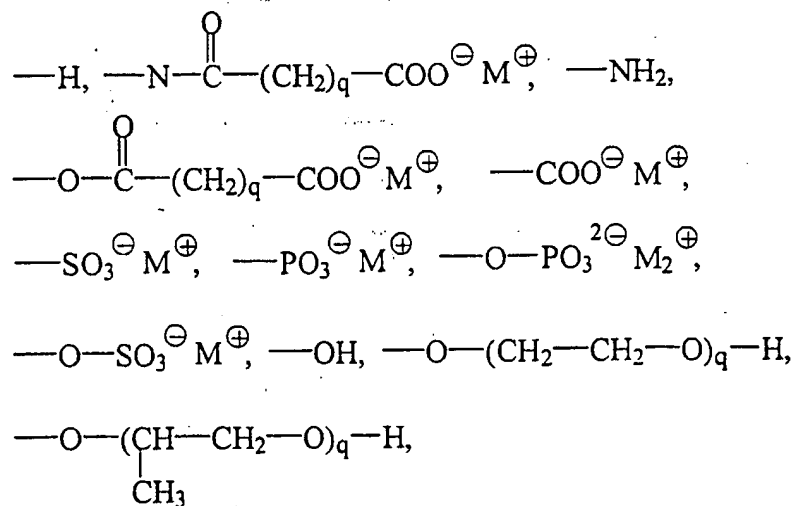


mit

20  $R^1, R^2, R^5, R^6 =$  unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen mit 1 bis 32 Kohlenstoffatomen, wobei  $R^1$  und  $R^2$  bzw.  $R^5$  und  $R^6$  ein Ringsystem bilden können;

25  $R^7, R^8 =$  unabhängig voneinander





5

$\text{M}^\oplus =$  Wasserstoff- oder ein Alkalimetallion,

10  $q =$  eine ganze Zahl von 1 bis 10; und

$\text{R}^9$  in Formel I = Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl; und

15  $\text{R}'$  und  $\text{R}''$  in Formel II = unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl und  $n = 0, 1, 2$  oder 3.

Bevorzugt sind

20  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5, \text{R}^6$  sowie  $\text{R}^9$  in Formel I = unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

Besonders bevorzugt sind  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5, \text{R}^6$  sowie  $\text{R}^9$  in Formel I Methylgruppen.

25 Ganz besonders bevorzugt wird eine Verbindung der Formel I mit  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^5, \text{R}^6$  und  $\text{R}^9 = \text{Methyl}$  und  $\text{R}^7$  und  $\text{R}^8 = \text{---H}$  eingesetzt.

Demgemäß wird ganz besonders bevorzugt 4-Methacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxy (MTEMPO) eingesetzt. MTEMPO kann nach einem in T. Kurosaki, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1972, 10, 3295 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

5

Das polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende stabile N-Oxyl-Radikal, besonders bevorzugt MTEMPO, wird im allgemeinen in einem molaren Anteil von 0,05 bis 1%, bevorzugt von 0,1 bis 1%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,4 %, bezogen auf eingesetztes Monomer, eingesetzt.

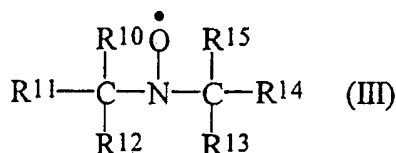
10

Als weitere stabile N-Oxyl-Radikale, die zusammen mit dem polymerisierbare Doppelbindungen aufweisenden stabilen N-Oxyl-Radikal eingesetzt werden können, sind alle diejenigen geeignet, die in der prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten DE-A-19 803 098 genannt sind.

15

Vorzugsweise können als weitere stabile N-Oxyl-Radikale Verbindungen der allgemeinen Formel III, die sich von einem sekundären Amin ableiten, eingesetzt werden:

20

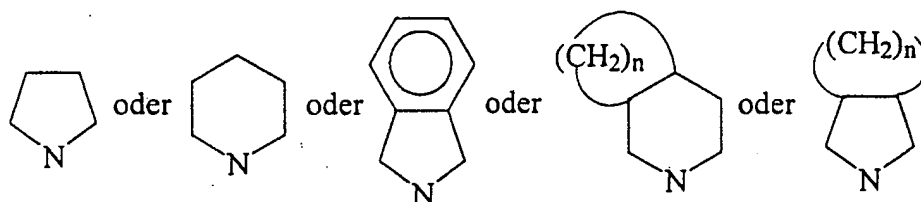


darin bedeuten  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{14}$  und  $\text{R}^{15}$  = gleiche oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen und

25  $\text{R}^{12}$  und  $\text{R}^{13}$  = gleiche oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen oder  $\text{R}^{12}\text{CNCR}^{13}$  = einen Teil einer cyclischen Struktur mit einem gegebenenfalls ankondensierten anderen gesättigten oder aroma-

tischen Ring, wobei die cyclische Struktur oder der aromatische Ring gegebenenfalls substituiert sind.

Beispiele dafür sind stabile N-Oxyl-Radikale der allgemeinen Formel III, bei welchen  
 5  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  für (gleiche oder verschiedene) Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, lineares oder verzweigtes Pentyl-, Phenyl-, oder substituierte Gruppen hiervon und  $R^{12}$  und  $R^{13}$  für (gleiche oder verschiedene) Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, lineares oder verzweigtes Pentyl-, substituierte Gruppen hiervon oder – sofern  $R^{12}CNCR^{13}$   
 10 einen Teil einer cyclischen Struktur bildet – die cyclische Struktur



15

in der  $n$  = eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6, einschließlich substituiert derartiger cyclischer Gruppen, stehen. Als beispielhafte Vertreter seien 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxyl-piperidin, 2,2,5,5-Tetramethyl-1-oxyl-pyrrolidin und 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin genannt.

20

Die stabilen N-Oxyl-Radikale lassen sich aus den entsprechenden sekundären Aminen durch Oxidation, z.B. mit Wasserstoffperoxid, herstellen. In der Regel sind sie als Reinsubstanz darstellbar.

25 Weitere in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignete stabile N-Oxyl-Radikale sind in der DE-A-19 803 098 beschrieben.

Besonders bevorzugt werden die stabilen N-Oxyl-Radikale 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (HO-TEMPO), di-tert.-Butyl-nitroxid (DTBN) eingesetzt.

- 5 Es können erfindungsgemäß auch Gemische von stabilen N-Oxyl-Radikalen eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden ein stabiles polymerisierbare Doppelbindungen aufweisendes N-Oxyl-Radikal zusammen mit einem weiteren N-Oxyl-Radikal in dem erfindungs-  
10 gemäßen Verfahren eingesetzt. Dabei ist eine Mischung von MTEMPO und HO-TEMPO besonders bevorzugt.

Der Anteil an MTEMPO in der Mischung der N-Oxyl-Radikale beträgt 10 bis 100 mol-%, bevorzugt 15 bis 100 mol-%, besonders bevorzugt 20 bis 100 mol-%.

15

Die Polymerisation wird mit mindestens einem radikalischen Polymerisationsinitiator initiiert. Derartige Verbindungen sind dem Fachmann bekannt.

Vorzugsweise werden radikalische Polymerisationsinitiatoren mit einer Zerfallskon-  
20 stante zwischen  $10^{-1}$  und  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bei  $115^\circ\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , besonders bevorzugt zwischen  $10^{-1}$  und  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  eingesetzt.

Es werden beispielsweise organische Peroxide, organische Hydroperoxide und/oder Azoverbindungen als radikalische Polymerisationsinitiatoren eingesetzt.

25

Ganz besonders bevorzugt sind Dilaurylperoxid und Dibenzoylperoxid, insbesondere Dibenzoylperoxid.

Als Azoverbindungen werden 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 2,2'-Azobis(isobutyronitril) bevorzugt. Besonders bevorzugt ist 2,2'-Azobis(isobutyronitril).

5 Ebenso sind solche Initiatoren ganz besonders bevorzugt, die eine cyclische Struktur aufweisen. Insbesondere sind cyclische organische Peroxide und cyclische Azoverbindungen geeignet. Als Beispiel für cyclische organische Peroxide sei 3,6,9-Triethyl-3,6,9-trimethyl-1,4,7-triperoxonan genannt.

Die Verwendung der genannten cyclischen Initiatoren ermöglicht es, Polymere mit reversibel vernetzten Strukturen herzustellen.

10

Je nach Aggregatzustand des Initiators und seinem Löslichkeitsverhalten kann er als solcher, bevorzugt jedoch als Lösung, Emulsion (flüssig in flüssig) oder Suspension (fest in flüssig) zugefügt werden, wodurch sich insbesondere kleine Stoffmengen Initiator präziser dosieren lassen. Als Lösungsmittel bzw. flüssige Phase für den Initiator eignen sich organische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Cyclohexan, insbesondere Cyclohexan oder auch die Monomeren selbst. Bei der Verwendung der Monomeren selbst als Lösungsmittel bzw. flüssige Phase für den Initiator wird der Initiator in der Gesamtmenge der Monomeren oder bevorzugt in einem kleineren Anteil der Monomeren gelöst bzw. emulgiert/suspendiert und dieser Anteil dann zu den restlichen Komponenten gegeben.

15  
20

Es ist auch möglich, den Initiator im Lösungsmittel oder im Monomeren zu lösen und die entstandene Lösung in Wasser zu dispergieren.

25 Die Menge an radikalischem Polymerisationsinitiator beträgt üblicherweise 0,05 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,15 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Monomeren.

Üblicherweise werden die Initiatoren unmittelbar vor Beginn der Polymerisation zugegeben. Es ist aber auch möglich, den Initiator kontinuierlich oder portionsweise während der Polymerisation zuzugeben. Selbstverständlich kann auch eine Mischung aus mehreren Initiatoren verwendet werden.

5

Als Monomere eignen sich alle ethylenisch ungesättigten Monomere, die radikalisch polymerisierbar sind, also in Gegenwart sogenannter „freier Radikale“ polymerisieren.

10

Als wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisende Monomere kommen z.B. in Betracht: Olefine wie Ethylen oder Propylen, vinylaromatische Monomere wie Styrol, Divinylbenzol, 2-Vinylnaphthalin und 9-Vinylanthracen, substituierte vinylaromatische Monomere wie p-Methylstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o-Chlorstyrol, p-Chlorstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, 4-Vinylbiphenyl und Vinyltoluol,

15

Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinyllaurat und Vinylstearat, Ester aus 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 12, besonders

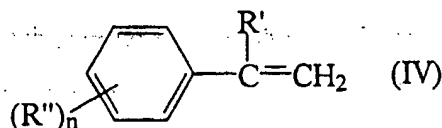
20

bevorzugt 1 bis 8 und ganz besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen wie insbesondere Acrylsäure- und Methacrylsäure-, Methyl-, Ethyl-, -n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl- und -2-Ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-n-butylester, die Nitrile der vorgenannten  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylnitril und Methacrylnitril sowie C<sub>4-8</sub>-

25

konjugierte Diene wie 1,3-Butadien und Isopren.

Als Styrolverbindungen kommen solche der allgemeinen Formel IV in Betracht:



in der R' und R'' unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl und n für 0, 1, 2 oder 3 stehen.

Demgemäß werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise ethylenisch  
5 ungesättigte Monomere ausgewählt aus

- Styrolverbindungen der allgemeinen Formel IV,
- C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylestern der Acrylsäure oder Methacrylsäure,
- Dienen mit konjugierten Doppelbindungen,
- ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und deren Derivate, und
- 10 - ethylenisch ungesättigten Nitrilverbindungen eingesetzt.

Besonders bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Monomere Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Divinylbenzol, Vinyltoluol, C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkyl(meth)-acrylate, insbesondere n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder Methylmethacrylat und Buta-  
15 dien, außerdem Acrylnitril sowie Monomerengemische, die zu wenigstens 85 Gew.% aus den vorgenannten Monomeren oder Gemischen der vorgenannten Monomere zusammengesetzt sind, ganz besonders bevorzugt Styrol und Methylmethacrylat, eingesetzt.

20 Weiterhin kann man bei der Herstellung von Polymerisaten beispielsweise vernetzende Monomere mitverwenden. Vernetzende Monomere sind bi- oder polyfunktionelle Comonomere mit mindestens 2 olefinischen Doppelbindungen, beispielsweise Butadien und Isopren, Divinylester von Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure und Adipinsäure, Diallyl- und Divinylether, bifunktionelle Alkohole wie Ethylenglykol  
25 und Butan-1,4-diol, die Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit den genannten bifunktionellen Alkoholen, 1,4-Divinylbenzol und Triallylcyanurat. Besonders bevorzugt sind der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols, der unter dem Namen Dihydrodicyclopentadienylacrylat bekannt ist, sowie die Allylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für alle bekannten Methoden der freien radikalischen Polymerisation. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren als Masse (=Bulk)-, Lösungs-, Suspensions-, Mikrosuspensions-, Emulsions- oder  
5 Microemulsionspolymerisation, besonders bevorzugt als Masse (=Bulk)-Polymerisation, durchgeführt. Die Polymerisationen können kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die zur Polymerisation eingesetzten Apparaturen richten sich nach den entsprechenden Polymerisationsverfahren.

10 In Abhängigkeit vom Polymerisationsverfahren können geeignete weitere Zusätze zugegeben werden. In einem Mikrosuspensionspolymerisationsverfahren können zum Beispiel für die Stabilisierung der Emulsion geeignete Schutzkolloide zugegeben werden. Solche Schutzkolloide sind wasserlösliche Polymere, die die Monomeren-  
15 reentröpfchen und die daraus gebildeten Polymerteilchen umhüllen und auf diese Weise vor der Koagulation schützen. Geeignete Schutzkolloide sind in der DE-A-19 803 098 genannt. In Emulsionspolymerisationsverfahren werden des weiteren für die Stabilisierung der Emulsion geeignete Emulgatoren zugegeben. Diese sind seifenartige Hilfsstoffe, die die Monomerenentröpfchen umhüllen und auf diese Weise vor dem Zusammenlaufen schützen.

20

Des weiteren könne Zusatzstoffe zugefügt werden, die den Polymerisaten bestimmte Eigenschaften verleihen. Beispielphaft seien als solche Zusatzstoffe Polymere, Farbstoffe und Pigmente und ferromagnetische Pigmente genannt.

25 Der Anteil der Zusatzstoffe beträgt in der Regel mindestens 0,1 Gew.%, bevorzugt mindestens 0,5 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Temperaturen von 80 bis 200°C, bevorzugt 95 bis 160°C, besonders bevorzugt 100 bis 140°C durchgeführt. Das Gleichge-



wicht zwischen freien Polymerkettenenden und reversibel durch N-Oxyl-Radikale blockierten Kettenenden ist temperaturabhängig. Bei erhöhter Temperatur liegt eine größere Anzahl von freien Polymerkettenenden vor.

- 5 In der Regel ist die Polydispersität der erhaltenen Polymere gering. In einigen Versuchen wurden jedoch auch Polymere mit einer vergleichsweise hohen Polydispersität erhalten. Für Systeme, in denen Styrol in Gegenwart von HO-TEMPO/MTEMPO im Verhältnis 1 : 1 polymerisiert wird, werden Polydispersitäten von bis zu 1,76 und in Gegenwart von MTEMPO Polydispersitäten von bis zu 1,92 erhalten.

10

Diese hohen Polydispersitäten können vermutlich darin begründet liegen, daß sich durch Einpolymerisation der MTEMPO-Radikale in das herzustellende Polymerisat quasi-vernetzte Polymerisate bilden können. Darin sind die einpolymerisierten MTEMPO-Radikale Radikalfänger für die radikalischen Polymerisatkettenenden der wachsenden Polymerkette und bewirken so eine Vernetzung. Diese Vernetzung ist reversibel, sie kann durch Erhitzen des Polymerisats zerstört werden und durch Abkühlen wiedererhalten werden.

Die Polydispersität dieser Polymerisate kann durch Erhitzen auf Temperaturen von im allgemeinen 80 bis 200 °C, bevorzugt von 90 bis 160 °C, besonders bevorzugt von 100 bis 130 °C, vorzugsweise in Gegenwart von Säure, besonders bevorzugt Ascorbinsäure, erniedrigt werden. Beispielsweise können durch Erhitzen von erfindungsgemäß hergestelltem Polystyrol in Gegenwart von Ascorbinsäure auf 120 °C nach 8 Stunden Polymerisate mit einer Polydispersität von 1,25 erhalten werden.

25 Ähnliche Effekte können durch Behandlung mit Radikalfängern wie Hydrochinon bei den angegebenen Temperaturen erzielt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polymerisate, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, die gegebenenfalls nach einer Behandlung mit Säure bei erhöhter Temperatur, einen Polydispersitätsindex PDI von 1,0 bis 30 1,8 aufweisen.

In Fig. 1 und Fig. 2 der anliegenden Zeichnung ist die Polydispersität von Polystyrol als Funktion der Reaktionszeit mit Ascorbinsäure bei 120 °C dargestellt.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines oder mehrerer stabiler N-Oxyl-Radikale mit polymerisierbaren Doppelbindungen in der lebenden freien radikalischen Polymerisation eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere.
- 10 Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

### Beispiele

#### Beispiel 1:

- 15 (Proben I bis VI, Vergleichsproben VII, VIII)

Lebende freie radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat unter Einsatz polymerisierbarer TEMPO-Derivate als stabile freie Radikale

- 20 MTEMPO und HO-TEMPO (insgesamt 0,0015 mol) wurden in verschiedenen Tabelle 1 zu entnehmenden Mischungsverhältnissen in 50 g (0,5 mol) entgastem Methylmethacrylat unter Rühren gelöst. Die Mischung wurde auf 100 °C aufgeheizt und 0,246 g (0,0015 mol) AIBN wurden zugesetzt, um die Polymerisation in Stickstoffatmosphäre zu starten. Die molaren Konzentrationsverhältnisse zu Beginn ( $t = 0$ )
- 25 betragen:  $[AIBN]_0 = 0,3\% [MMA]_0$ ,  $[HO-TEMPO]_0 + [MTEMPO]_0 : [AIBN]_0 = 1 : 1$ . Nach verschiedenen Reaktionszeiten (siehe Tabelle 1) wurden Proben entnommen und in flüssigem Stickstoff gequenchet, um die Polymerisation zu beenden.

Die Messung des Umsatzes in % wurde mit einem NETZCH T6 209 Gerät durchgeführt. Die Proben wurden in Stickstoff mit einer Aufheizrate von  $20 \text{ K min}^{-1}$  von  $25^\circ\text{C}$  auf  $275^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Der Gewichtsverlust oberhalb von  $275^\circ\text{C}$  ergab den Polymeranteil bzw. der Monomerumsatz.

5

Die Molekulargewichte wurden durch Gelpermeationschromatographie an direkt der Mischung entnommenen Proben ermittelt. Die Analyse wird mit Tetrahydrofuran als Eluent mit einer Durchflußrate von  $1 \text{ ml/min}$  durch drei hintereinandergeschaltete Waters Ultrastyrigel Säulen HR4, HR3 und HR1 und ein Waters 410 RI Detektor-

10

durchgeführt.

Die experimentellen Ergebnisse sind Tabelle 1 und der Fig. 3 der anliegenden Zeichnung zu entnehmen.

15 **Tabelle 1:** Polymerisation von Methylmethacrylat in Gegenwart einer Mischung von TEMPO-Derivaten als stabile freie Radikale

Probe	MTEMPO/HO-TEMPO [mol-%]	Umsatz [%]	Zeit [h]	$M_n (\times 10^{-3})$	$M_w (\times 10^{-3})$	PD
I	7 : 3	60,2	1	23,7	36,8	1,55
II	7 : 3	71,8	3	23,7	34,6	1,46
III	1 : 1	46,6	0,67	21,1	30,2	1,43
IV	1 : 1	71,9	6,2	21,0	30,8	1,47
V	2 : 8	54,0	1	20,6	30,6	1,48
VI	2 : 8	60,8	21	20,1	30,1	1,50
VII	nur HO-TEMPO	28,4	4	18,9	27,8	1,47
VIII	nur HO-TEMPO	60,9	32	19,3	27,0	1,40

Die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt signifikant bei einem Anstieg des MTEMPO/HO-TEMPO-Verhältnisses, während sich die Polydispersität nur geringfügig ändert.

5

Beispiel 2:

Lebende freie radikalische Polymerisation von Styrol bei Einsatz polymerisierbarer TEMPO-Derivate als stabile freie Radikale.

10

Die Durchführung der Polymerisation entspricht der in Beispiel 1, mit den Änderungen, daß statt Methylmethacrylat Styrol eingesetzt wird und bei einer Temperatur von 120 °C polymerisiert wird.

15 Die experimentellen Ergebnisse sind in Fig. 4a und Fig. 4b dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit eines Systems, in dem ein stabiles freies Radikal mit polymerisierbaren Doppelbindungen eingesetzt wird, um einen Faktor von ca. 2 schneller sind als Systeme, in denen nur ein stabiles  
20 freies Radikal ohne polymerisierbare Doppelbindungen eingesetzt wird.

Es zeigen:

25 **Fig. 1** Polydispersität von Polystyrol als Funktion der Reaktionszeit mit Ascorbinsäure bei 120 °C in Gegenwart von HO-TEMPO und MTEMPO im Verhältnis 1 : 1

Auf der Ordinatenachse ist die Polydispersität und auf der Abszisse ist die Reaktionszeit in Stunden angegeben.

- 5 **Fig. 2** Polydispersität von Polystyrol als Funktion der Reaktionszeit mit Ascorbinsäure bei 120 °C in Gegenwart von MTEMPO

Auf der Ordinatenachse ist die Polydispersität und auf der Abszisse ist die Reaktionszeit in Stunden angegeben.

10

- Fig. 3** experimentelle Ergebnisse aus Beispiel 1

Kinetischer Plot zur lebenden freien radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat bei 100 °C.

- 15 Auf der Ordinatenachse ist  $\ln([M]_0/[M]_t)$ , wobei  $[M]_0$  die Monomerenkonzentration zur Polymerisationszeit 0 h ist und  $[M]_t$  die Monomerenkonzentration zur Polymerisationszeit t h, und auf der Abszisse ist die Reaktionszeit in Stunden (h) angegeben.

Darin bedeuten:

- 20 Kreuze: Plot bei einem molaren Verhältnis MTEMPO : HO-TEMPO = 7 : 3
- leere Kreise: Plot bei einem molaren Verhältnis MTEMPO : HO-TEMPO = 1 : 1
- ausgefüllte Kreise: Plot bei einem molaren Verhältnis MTEMPO : HO-TEMPO = 2 : 8
- 25 Dreiecke: nur HO-TEMPO (Vergleichsbeispiel)

**Fig. 4a** experimentelle Ergebnisse aus Beispiel 2

Kinetischer Plot zur lebenden freien radikalischen Polymerisation von Styrol bei 120 °C.

Auf der Ordinatenachse ist  $\ln([M]_0/[M]_t)$ , wobei  $[M]_0$  die Monomerenkonzentration zur Polymerisationszeit 0 h ist und  $[M]_t$  die Monomerenkonzentration zur Polymerisationszeit t h, und auf der Abszisse ist die Reaktionszeit in Stunden (h) angegeben.

**Fig. 4b** Molekulargewicht als Funktion des Umsatzes in der lebenden freien radikalischen Polymerisation von Styrol bei 120 °C.

Auf der Ordinatenachse ist das Molekulargewicht  $M_n$  (gemessen durch Gel-permeationschromatographie) und auf der Abszisse ist der Umsatz in % angegeben.

In Fig. 4a und Fig. 4b bedeuten:

ausgefüllte Kreise: Plot bei einem molaren Verhältnis HO-TEMPO : Benzoylperoxid (BPO) = 1 : 1

leere Quadrate: Plot bei einem molaren Verhältnis HO-TEMPO : Benzoylperoxid (BPO) = 1,2 : 1

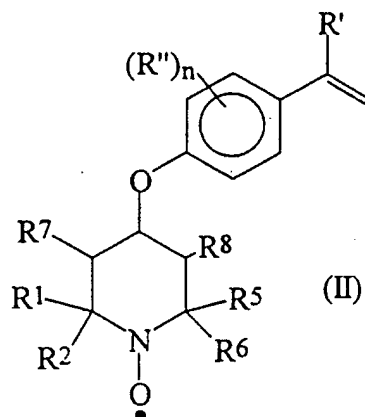
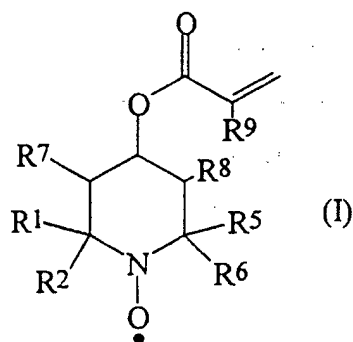
leere Kreise: Plot bei einem molaren Verhältnis MTEMPO : HO-TEMPO = 1 : 1 und TEMPO gesamt : BPO = 1 : 1

Dreiecke: nur MTEMPO, molares Verhältnis MTEMPO : BPO = 1 : 1

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur lebenden freien radikalischen Polymerisation eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere unter Verwendung mindestens eines radikalischen Polymerisationsinitiators und in Gegenwart eines oder mehrerer stabiler N-Oxyl-Radikale, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein stabiles N-Oxyl-Radikal polymerisierbare Doppelbindungen aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als stabiles N-Oxyl-Radikal mit polymerisierbaren Doppelbindungen eine Verbindung der allgemeinen Formel I oder II oder eine Mischung davon eingesetzt wird:

15

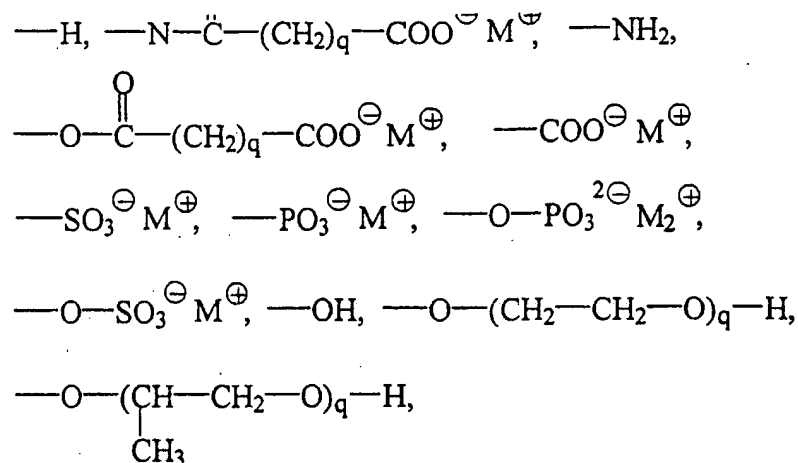


20 mit

$R^1, R^2, R^5, R^6 =$  unabhängig voneinander gleiche oder verschiedene gerad- oder verzweigte, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen mit 1 bis 32 Kohlenstoffatomen, wobei  $R^1$  und  $R^2$  bzw.  $R^5$  und  $R^6$  ein Ringsystem bilden können;

25

$R^7, R^8 =$  unabhängig voneinander



$\text{M}^\oplus =$  Wasserstoff- oder ein Alkalimetallion,

$q =$  eine ganze Zahl von 1 bis 10; und

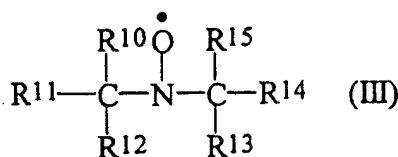
10  $\text{R}^9$  in Formel I = Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl; und

$\text{R}'$  und  $\text{R}''$  in Formel II = unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkyl und  $n = 0, 1, 2$  oder 3.

15

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß 4-Methacryloyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxy (MTEMPO) eingesetzt wird.

20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere stabile N-Oxyl-Radikale Verbindungen der allgemeinen Formel III eingesetzt werden:



25



darin bedeuten  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{14}$  und  $R^{15}$  = gleiche oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und

5  $R^{12}$  und  $R^{13}$  = gleiche oder verschiedene gerad- oder verzweigt-kettige, gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen oder  $R^{12}CNCR^{13}$  = einen Teil einer cyclischen Struktur mit einem gegebenenfalls ankondensierten anderen gesättigten oder aromatischen Ring, wobei die cyclische Struktur oder der aromatische Ring gegebenenfalls substituiert sind.

10

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (HO-TEMPO) oder di-tert.-Butyl-nitroxid (DTBN) als weitere stabile N-Oxyl-Radikale eingesetzt werden können.

15

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus MTEMPO und HO-TEMPO eingesetzt wird.

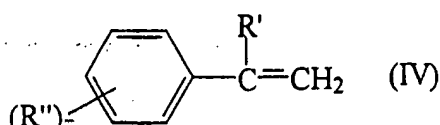
20

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als radikalischer Polymerisationsinitiator Dibenzoylperoxid oder Dilaurylperoxid oder deren Mischung eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das ethylenisch ungesättigte Monomer ausgewählt ist aus

25

Styrolverbindungen der allgemeinen Formel IV



in der R' und R'' unabhängig voneinander für H oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl und n für 0, 1, 2, oder 3 stehen,

C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylestern der Acrylsäure oder Methacryläure,

5 Dienen mit konjugierten Doppelbindungen,

ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren und deren Derivaten, und ethylenisch ungesättigten Nitrilverbindungen.

9. Polymerisate, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1  
10 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß diese, gegebenenfalls nach einer Behandlung mit Säure bei erhöhter Temperatur, einen Polydispersitätsindex PDI von 1,0 bis 1,8 aufweisen.

10. Verwendung von stabilen N-Oxyl-Radikalen mit polymerisierbaren Doppel-  
15 bindungen in der lebenden freien radikalischen Polymerisation eines oder mehrerer verschiedener ethylenisch ungesättigter Monomere.

FIG.1

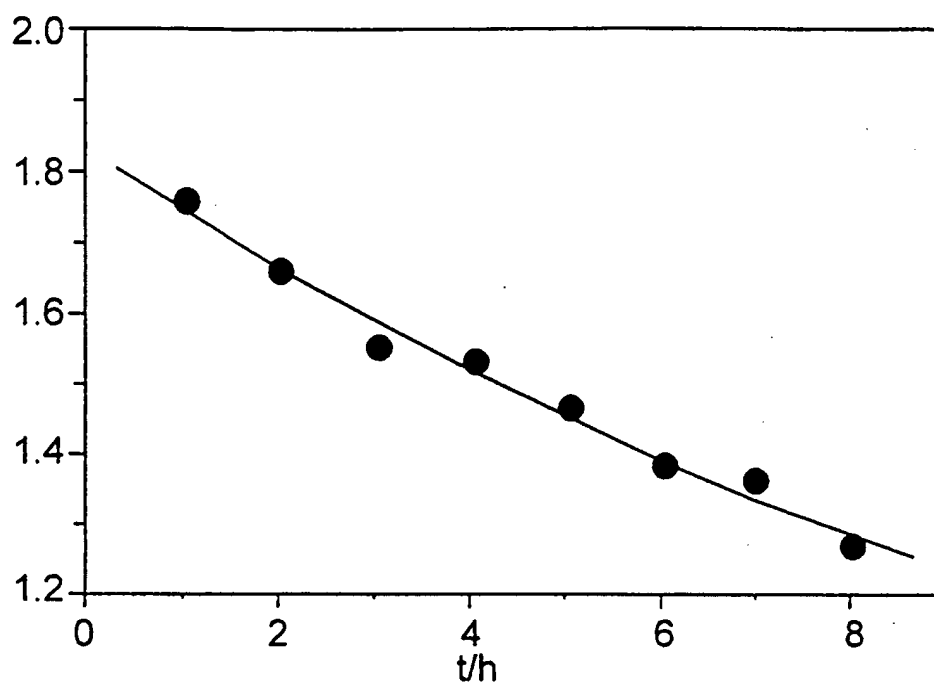


FIG.2

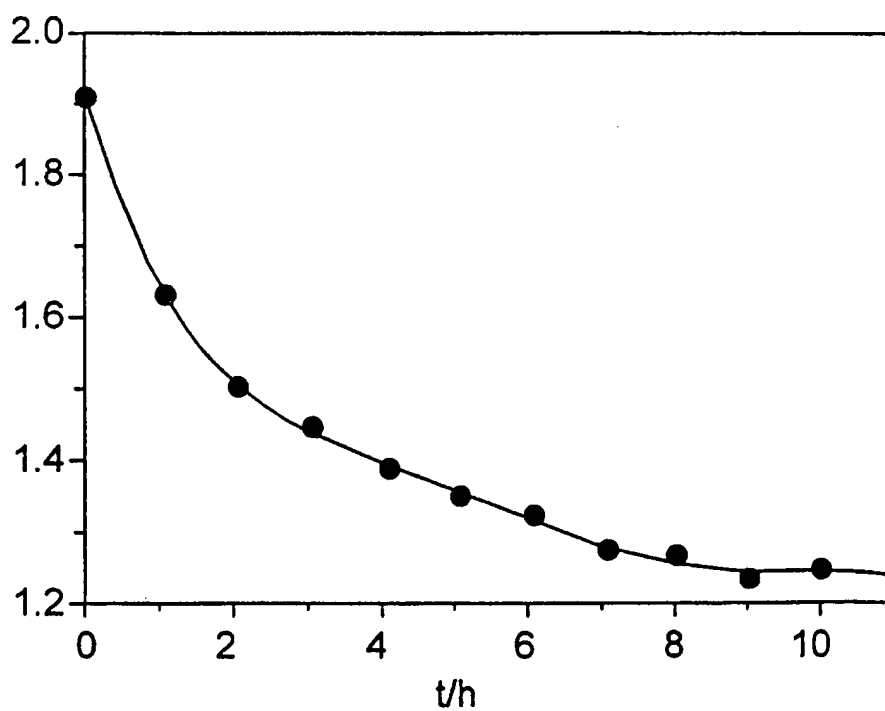


FIG.3

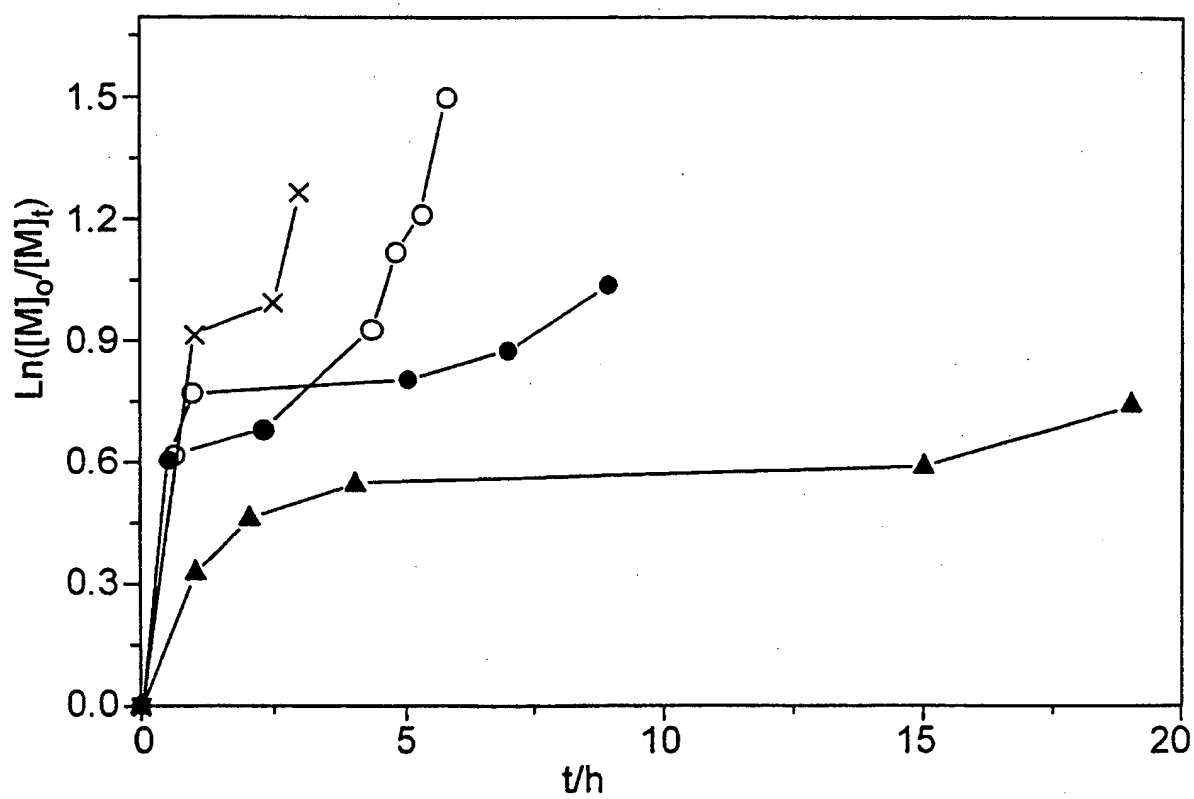


FIG.4A

3/3

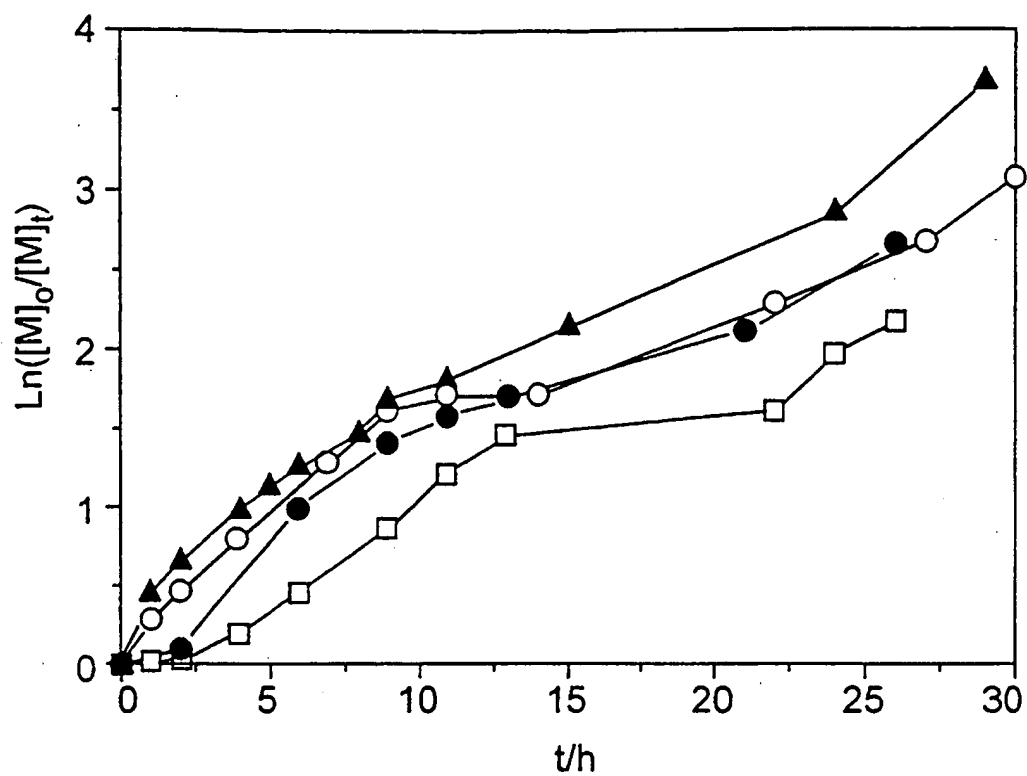
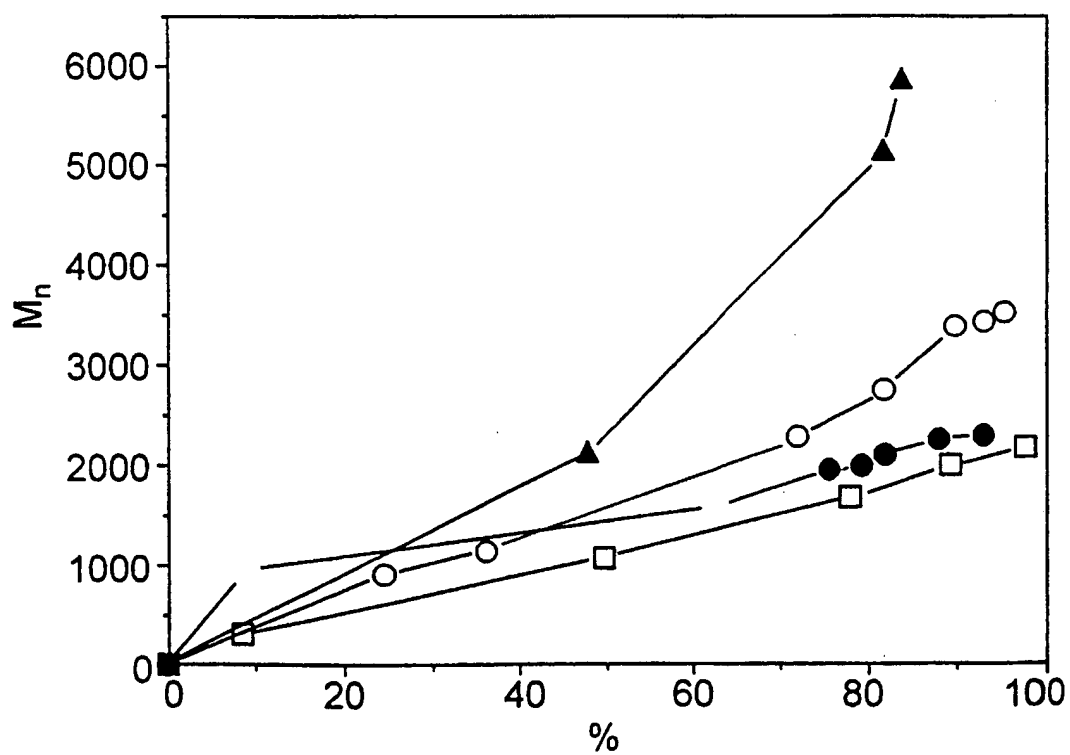


FIG.4B



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09933

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F4/00 C08F293/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14 August 1996 (1996-08-14) claims 1,4,7,12 page 3, line 36 page 4, line 54	1,7,8,10
P,X	DE 198 03 098 A (BASF AG) 29 July 1999 (1999-07-29) cited in the application claims 1-8 example 1 page 16, line 1-10 page 17, line 21-26 page 18, line 16	1

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "B" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March 2000

Date of mailing of the international search report

06/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rose, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/09933

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>BARTON, JAROSLAV ET AL: "Partitioned polymerization. 3. On the use of inhibitors partially soluble in the aqueous phase", MAKROMOL. CHEM. (1989), 190(4), 769-75 XP002086582 See entire document.</p>	1-3,7,8,10
A	<p>LIU, BING ET AL: "Well-defined multi-branch copolymer synthesis by "living" free radical polymerization", HECHENG XIANGJIAO GONGYE (1999), 22(6), 373 XP000893053 See entire document.</p>	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09933

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0726280 A	14-08-1996	FR 2730241 A	09-08-1996
		AT 187182 T	15-12-1999
		AT 179186 T	15-05-1999
		AU 4722096 A	27-08-1996
		CA 2168820 A	08-08-1996
		CA 2168821 A	08-08-1996
		CA 2185164 A	15-08-1996
		CN 1134946 A	06-11-1996
		CN 1134945 A	06-11-1996
		CN 1145625 A	19-03-1997
		DE 69602138 D	27-05-1999
		DE 69602138 T	25-11-1999
		DE 69605334 D	05-01-2000
		EP 0726289 A	14-08-1996
		EP 0760824 A	12-03-1997
		EP 0832902 A	01-04-1998
		ES 2132886 T	16-08-1999
		FI 960545 A	08-08-1996
		FI 960546 A	08-08-1996
		FI 963982 A	04-10-1996
		FR 2730240 A	09-08-1996
		WO 9624620 A	15-08-1996
		JP 8239434 A	17-09-1996
		JP 8239510 A	17-09-1996
		JP 9511786 T	25-11-1997
		NO 960478 A	08-08-1996
		NO 960479 A	08-08-1996
		NO 964215 A	04-10-1996
		SG 50421 A	20-07-1998
		SG 64857 A	25-05-1999
		US 5919871 A	06-07-1999
DE 19803098 A	29-07-1999	NONE	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern.inales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09933

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08F4/00 C08F293/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 726 280 A (ATOCHEM ELF SA) 14. August 1996 (1996-08-14) Ansprüche 1,4,7,12 Seite 3, Zeile 36 Seite 4, Zeile 54	1,7,8,10
P,X	DE 198 03 098 A (BASF AG) 29. Juli 1999 (1999-07-29) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-8 Beispiel 1 Seite 16, Zeile 1-10 Seite 17, Zeile 21-26 Seite 18, Zeile 16	1

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

27. März 2000

Abschließdatum des Internationalen Recherchenberichts

06/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040 Tlx 94 854 000 71

Bevollmächtigter Bediensteter

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. Anzeichen

PCT/EP 99/09933

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	BARTON, JAROSLAV ET AL: "Partitioned polymerization. 3. On the use of inhibitors partially soluble in the aqueous phase", MAKROMOL. CHEM. (1989), 190(4), 769-75 XP002086582 See entire document.	1-3,7,8, 10
A	LIU, BING ET AL: "Well-defined multi-branch copolymer synthesis by "living" free radical polymerization", HECHENG XIANGJIAO GONGYE (1999), 22(6), 373 XP000893053 See entire document.	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Klassifizierungssymbol

PCT/EP 99/09933

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0726280 A	14-08-1996	FR 2730241 A	09-08-1996
		AT 187182 T	15-12-1999
		AT 179186 T	15-05-1999
		AU 4722096 A	27-08-1996
		CA 2168820 A	08-08-1996
		CA 2168821 A	08-08-1996
		CA 2185164 A	15-08-1996
		CN 1134946 A	06-11-1996
		CN 1134945 A	06-11-1996
		CN 1145625 A	19-03-1997
		DE 69602138 D	27-05-1999
		DE 69602138 T	25-11-1999
		DE 69605334 D	05-01-2000
		EP 0726289 A	14-08-1996
		EP 0760824 A	12-03-1997
		EP 0832902 A	01-04-1998
		ES 2132886 T	16-08-1999
		FI 960545 A	08-08-1996
		FI 960546 A	08-08-1996
		FI 963982 A	04-10-1996
		FR 2730240 A	09-08-1996
		WO 9624620 A	15-08-1996
		JP 8239434 A	17-09-1996
		JP 8239510 A	17-09-1996
		JP 9511786 T	25-11-1997
		NO 960478 A	08-08-1996
		NO 960479 A	08-08-1996
		NO 964215 A	04-10-1996
		SG 50421 A	20-07-1998
		SG 64857 A	25-05-1999
		US 5919871 A	06-07-1999
DE 19803098 A	29-07-1999	KEINE	

